# Kritische Studien

über die

# Bestimmung des Coffeïns

## im Thee.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät**

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

**F. Vité**

aus Berlin.

**München 1890.**

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

# Kritische Studien

über die

# Bestimmung des Coffeïns

## im Thee.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät**

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

**F. Vité**

aus Berlin.

**München 1890.**

M. Rieger'sche Universitäts-Buchhandlung

(Gustav Himmer.)

*Vorliegende Arbeit wurde im pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. Hilger durchgeführt.*

Zur Beurtheilung der Güte und Reinheit einer Theesorte ist eine botanische und eine chemische Untersuchung erforderlich.[1]) Die chemische erstreckt sich neben der Bestimmung der Asche und der Feuchtigkeit auch namentlich auf die des Coffeïngehaltes. Dass die Ermittelung des letzteren allseitig für werthvoll gehalten wurde, erhellt wohl am besten aus dem Umstande, dass so viele Chemiker sich mit dieser Aufgabe beschäftigt haben. Infolge dessen ist eine so grosse Anzahl von Methoden in Vorschlag gebracht worden, dass eine kritische Sichtung derselben nothwendig erschien. Dieses Bedürfniss fand auch letzthin seinen Ausdruck in der von der Hagen-Buchholz'schen Stiftung gestellten Preisaufgabe: „Vergleichende Bestimmung des Theïns in mindestens fünf verschiedenen Theesorten des Handels." Trotzdem in den prämiirten Arbeiten schon eine kritische Abhandlung angestrebt wurde, so unternahm ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Hofrath Professor A. Hilger, doch in vergleichender Prüfung Experimentalstudien über die Coffeïnbestimmung im Thee, deren Resultate im Nachstehenden vorgelegt werden. Bevor zur Schilderung der Versuche übergegangen werden soll, erscheint eine Vorstellung der sehr umfangreichen Literatur dringend nöthig. Verfolgen wir die Arbeiten über die Bestimmungsmethoden in chronologischer Reihe und beginnen mit der ältesten in Betracht kommenden, der

Methode Mulder.[2])

Die Theeblätter werden drei- bis viermal nach einander mit reinem Wasser durch ein halb- bis einstündiges Digeriren im Wasserbade heiss extrahirt, die Auszüge mit einander vermischt, filtrirt,

---

[1]) Vereinbar. d. bayer. Chem.

[2]) Wiggers, Husemann 1873. p. 148.

mit einer angemessenen Menge von gebrannter Magnesia versetzt, damit unter Umrühren zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Aether ausgezogen, nun die klaren Aetherauszüge vermischt und destillirend verdunstet, wobei das Theïn in schönen weissen Nadeln erhalten wird. Würthner[1]), der später nach dieser Methode arbeitete, fand in acht Sorten Karavanenthee einen Coffeïngehalt von 1,8—2,9 %.

Eine ganze Reihe von Abhandlungen bringt uns das Jahr 1865, zunächst die

Methode Claus.[2])

C. Claus extrahirt die in einem Läppchen eingehüllten Blätter vollständig mit Aether, destillirt von sämmtlichen Auszügen zwei Drittel des Aethers wieder ab und schüttelt den Rückstand mit dem zehnten Theile seines Volumen an sehr verdünnter Schwefelsäure. Die saure Flüssigkeit wird mittelst eines Scheidetrichters getrennt, und das Schütteln mit neuen Mengen Schwefelsäure so lange wiederholt, bis die Aetherlösung durchaus nicht mehr bitter schmeckt. In einer Porcellanschale wird die saure Theïnlösung mit gebrannter Magnesia im Ueberschuss versetzt, die Lösung im Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand zerrieben und mit Aether extrahirt. Von den vereinten Auszügen wird der Aether abdestillirt, das in der Retorte zurückbleibende Theïn mittelst Aetherweingeist in ein dünnes, tarirtes Gläschen gebracht, das Lösungsmittel verdunstet und das Coffeïn getrocknet und gewogen. — Zu einer Bestimmung sind im Maximum zwölf Gramm Theeblätter und ein Liter Aether erforderlich.

Gleich nach Ermittelung dieses Verfahrens lässt es Claus durch Iwanow[3]) mit anderen in Vorschlag gebrachten Methoden vergleichen und zwar zunächst mit der

Methode Beckmann.[4])

Die Theeblätter werden mit Wasser, dem ein wenig kohlensaures Natrium zugesetzt ist, extrahirt. Der Auszug wird mit einer

---

[1]) Wiggers, Husemann 1873. p. 148 ff.
[2]) Zeitschrift analyt. Chemie 1865. p. 205.
[3]) Ibid.
[4]) Ibid.

Alaunlösung versetzt und darauf die Thonerde mit Sodalösung gefällt, jedoch so, dass schwach saure Reaction erhalten bleibt. Die im Wasserbade zum Syrup eingeengte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht, mit Aether geschüttelt und der Aether abdestillirt, wobei man ein reines krystallisirtes Theïn erhält.

Iwanow[1]) fand, dass die nach den beiden Verfahren aus derselben Theesorte erhaltenen Resultate nahezu übereinstimmen.

Beinahe noch einmal so viel Theïn lieferte dagegen der nämliche Thee nach der

Methode Peligot;[2])

aber das Product war sehr unrein. Der wässrige Auszug des Thee's wird mit Bleiessig gefällt, Ammon hinzugefügt, erhitzt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet, nochmals filtrirt und die Flüssigkeit bis zur gehörigen Consistenz abgedampft. Das in der Mutterlauge bleibende Theïn wird durch titrirte Gerbsäurelösung besonders bestimmt.

Den Uebelstand der Claus'schen Methode, dass die Blätter durch die Extraction mit Aether nicht vollständig erschöpft werden, sucht Iwanow durch Ausziehen des Thee's mit angesäuertem Wasser zu beseitigen.

Methode Iwanow.[3])

Nach dem Extrahiren mit Schwefelsäure haltigem Wasser in der Siedhitze, wird die Lösung mit gebrannter Magnesia zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether extrahirt. Man erhält ein reines Theeïn. Während aber nach dem Claus'schen Verfahren die erhaltene reine Theïnmenge je nach der Theesorte 0,1 bis 0,275 betrug, ergab die Iwanow'sche Methode bei denselben Handelswaaren eine bedeutend geringere Ausbeute.

In das Jahr 1867 fallen die umfassenden Untersuchungen, die Sonnenschein durch seinen Assistenten Strauch an den für die Truppen im letzten Schleswig-Holstein'schen Kriege bezogenen Theesorten anstellen liess. Das Theïn wurde nach dem Stahlschmidt'schen Verfahren dargestellt.

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1865, p. 205 ff.
[2]) Ibid.
[3]) Ibid.

Methode Stahlschmidt.[1])

Der Thee wurde zweimal nach einander mit Wasser im Dampfbade digerirend ausgezogen und dann noch zweimal nach einander mit 80% Alkohol extrahirt; die beiden wässrigen Auszüge wurden vermischt, mit Bleizuckerlösung völlig ausgefällt, die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiglätte digerirt, wieder filtrirt, durch Schwefelwasserstoff entbleit, zur Syrupdicke verdunstet und daraus durch wiederholtes Schütteln mit Chloroform das Theïn ausgezogen. Dies blieb beim Abdestilliren des Chloroforms in schmutzig gelben Warzen zurück, die durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Verdunsten der Lösung mit Schwefelsäure schneeweisse Krystalle erzielen liessen. 1871 folgen die Arbeiten von Ph. Zöller über den Hymalayathee.

Methode Zöller.[2])

Zur Theïnbestimmung wurde der bei 100° getrocknete und gepulverte Thee mit gering verdünnter Schwefelsäure bis zur Verflüssigung auf dem Wasserbade digerirt, mit etwas Wasser verdünnt, mit breiigem Bleioxydhydrat die Schwefelsäure hinweggenommen und die Masse succesive mit heissem 86% Alkohol erschöpft. Beim Concentriren der mit etwas Blutkohle entfärbten Flüssigkeit wurde der grösste Theil des Theïns in weissen seidenglänzenden Nadeln erhalten; der weiter eingedampften Flüssigkeit wurde der Rest des Theïns durch Aether entzogen. Hundert Theile lufttrockenen Hymalaya-Thee's enthielten 4,94 Theile Theïn.

In Folge der Analyse eines aus ganz jungen Blättern vom Theestrauch zubereiteten Hymalayathee's stellt Zöller die These auf, dass der Thee um so reicher an Coffeïn sei, je jünger und unentwickelter die Blätter dazu wären.

Ein Jahr später schlägt E. Lieventhal das Chloroform als Extractionsmittel der Blätter vor.

Methode Lieventhal.[3])

In der Kochhitze wird der fein gepulverte Thee mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Kolbens

---

[1]) Wiggers, Husemann, 1867, p. 151.
[2]) Jahresber. Chemie 1871 p. 818.
[3]) Pharmac. Zeitung für Russland 11. 369.

auf ein Filter gegossen, mit Chloroform vollständig ausgewaschen, das Filtrat in ein weithalsiges Kölbchen gebracht und das Chloroform abdestillirt. Der Destillationsrückstand wird unter Rühren mit Wasser wiederholt ausgekocht, filtrirt und das Filtrat eingedampft, wobei das Theïn als krystallinische Masse zurückbleibt.

Lieventhal fand die Coffeïnmenge wieder, die er durch Wasser erschöpften Theeblättern zugesetzt hatte.

Noch in demselben Jahre unterzieht Würthner die von Lieventhal, Zöller, Claus, Peligot und Mulder in Vorschlag gebrachten Methoden einer vergleichenden Prüfung. Er gibt der etwas modificirten Mulder'schen Methode den Vorzug.

Methode Würthner.[1])

Das Verfahren ist das nämliche wie in der Methode Mulder; nur entzieht Würthner dem Magnesiarückstand das Theïn statt mit Aether mit Chloroform. Zu demselben Resultat gelangte gleichzeitig B. Weyrich.[2]) Auf Grund umfassender experimenteller Prüfungen, die er an 23 Theesorten mit einem Theïngehalt von 1,36 — 3,09% vornimmt, erkennt er die von Zöller aufgestellte These nicht als stichhaltig an, behauptet vielmehr, dass beim schwarzen Thee der Gehalt an Coffeïn mit der Güte der Sorte steigt, beim gelben und grünen dagegen fällt.

1874 stellt Allen seine Untersuchungen über Thee und Kaffee zusammen.

Das Coffeïn ermittelt man nach der

Methode Allen[3])

dadurch, dass man fein gepulverten Thee mit gelöschtem Kalk und Wasser zu einem dünen Teige anrührt und einige Stunden unter beständigem Umrühren stehen lässt, hierauf die Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne bringt, mit kochendem Benzol wiederholt auszieht, das Benzol abdestillirt und den aus unreinem Theïn bestehenden Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Petrik führt im darauffolgenden Jahre Coffeïnbestimmungen an originalen Theemustern aus den Londoner Docks aus.

---

[1]) Wiggers, Husemann 1873 p. 148 ff.
[2]) Wiggers, Husemann 1873 p. 148 ff.
[3]) Pharm. Journal and Transact. 3. Ser. IV p. 331.

Methode Petrik.[1])

Der Thee wurde mit angesäuertem Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit mit Aetzkalk zur Trockne gebracht und mit Aether extrahirt, welcher nach dem Verdunsten das Theïn fertig zur Wägung hinterliess. Petrik fand in sieben Theemustern 1,4—2,4% Coffeïn.

1876 empfiehlt seine

Methode Markownikoff.[2])

15 gr gepulverten Thee's werden mit 500 ccm Wasser übergossen und sodann unter Zugabe von 15 gr gebrannter Magnesia, zu je 5 gr auf einmal, gekocht. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und das Filtrat unter Hinzusetzen von wenig Magnesia und Sand bis zur Trockne eingedampft. Das Theïn wird aus dem Rückstand durch heisses Benzol extrahirt, letzteres aus dem Wasserbade abdestillirt und nachdem jede Spur durch sachtes Einblasen von Luft in den Kolben entfernt ist, das Theïn gewogen.

Im Jahre 1877 behandeln

P. Cazeneuve und O. Caillol[3])

die Theeblätter zur Gewinnung des Coffeïns mit ihrem vierfachen Gewicht kochenden Wassers. Sobald sie erweicht sind, fügen sie das gleiche Gewicht frisch gelöschten Kalk hinzu, trocknen die Masse auf dem Wasserbade aus, ziehen den Rückstand mit Chloroform aus und destilliren das letztere ab. Das Gemenge von Coffeïn und einer harzigen Chlorophyll haltigen Substanz wird mit siedendem Wasser aufgenommen, filtrirt und das Filtrat vorsichtig verdunstet. Man erhält eine schöne Krystallisation von weissen, seidenglänzenden Nadeln.

In demselben Jahre theilen auch Legrip und A. Petit ihr Verfahren mit.

Methode Legrip und Petit.[4])

Sie zerstossen den Thee zu einem groben Pulver und brühen ihn mit dem doppelten Gewicht heissen Wassers an. Die feuchte

---

[1]) Wiggers, Husemann 1875 p. 142.
[2]) Berl. Berichte 9 p. 1312.
[3]) Berl. Berichte 9 p. 243.
[4]) Berl. Berichte 10 p. 731.

Masse, in einem passenden Apparat mit Chloroform extrahirt, liefert das noch mit einer öligen Substanz verunreinigte Coffeïn. Durch einmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle erhält man es blendend weiss.

Legrip und Petit geben an, dass ihre Ausbeute besser ist, als bei Zusatz von Kalk zu dem angebrühten Thee.

1878 erscheint ein Aufsatz von Wynter Blyth über eine mikrochemische Prüfung der Theeblätter und eine Methode der Coffeïnbestimmung durch Sublimation.

Methode Wynter Blyth.[1])

1—2 gr ungetrockneter, möglichst fein gepulverter Thee wird in einer Flasche mit 70 ccm Wasser gemischt und am Rückflusskühler eine Stunde lang gekocht. Die Abkochung wird mit Magnesia zur Trockne gebracht. Das gepulverte Extract wird jetzt auf einer eisernen Sublimirplatte mit einem gewogenen Glastrichter, dessen Rand genau abgeschliffen ist, bedeckt. Die Hitze muss erst bis zum völligen Trocknen der Substanz constant bei 110° bleiben, dann auf 200° und endlich auf 220° gesteigert werden. Bei vorsichtigem Erhitzen treten keine brenzlichen Producte auf. Das Coffeïn setzt sich an den kälteren Theilen als compacter Ueberzug fest.

1888 macht

J. M. Eder[2])

in einer ausführlichen Abhandlung über die Prüfung des chinesischen Thee's folgende Angaben: Man trocknet 10 gr Thee im Wasserbade aus, stellt durch Zerreiben ein feines Pulver her und mischt dieses mit 1 gr entwässerten, kohlensauren Natriums und 3 gr Bleioxyd innig. Das Gemisch wird mit 10 gr Wasser angefeuchtet, an einem gelind warmen Orte ausgetrocknet, wieder verrieben, mit Chloroform extrahirt und der Chloroformauszug verdunstet. Das gesammelte Theïn soll 0,9—1%, aus sehr guten Sorten 1,5—2% betragen.

Fast zu derselben Zeit empfiehlt Patronillard die im Dragendorff'schen[3]) Laboratorium übliche Methode.

15 gr Thee werden solange mit siedendem Wasser extrahirt, bis die Substanz erschöpft ist. Die filtrirten Flüssigkeiten werden

---

[1]) Wiggers, Husemann 1878 p. 156.
[2]) Zeitschrift analyt. Chemie 1880 p. 371.
[3]) Pharmac. Centralhalle 1880 p. 192.

zur Extractconsistenz eingedampft, hierauf 2 gr Magnesia und 5 gr gestossenes Glas zugesetzt und völlig zur Trockne gebracht. Der so erhaltene, fein geriebene Rückstand wird drei bis viermal mit 60 ccm Aether behandelt. Von den ätherischen Lösungen wird der Aether abdestillirt oder man lässt ihn besser an freier Luft verdunsten, wobei sich das Theïn krystallinisch abscheidet. Die Krystalle nimmt man mit wenig Chloroform auf und lässt dieses im tarirten Glasschälchen bis zur Trockne abdunsten.

1883 gibt Hilger an, wie die Güte und Reinheit einer Theesorte zu beurtheilen ist. Daraufhin wird als Norm für die Untersuchung von der Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie festgesetzt, dass die chemische Prüfung sich zu erstrecken hat: auf die Bestimmung der Asche, der Feuchtigkeit und des Theïngehaltes. Der Thee soll nicht unter 0,5% Theïn, im Mittel 1—2% enthalten. Die Ermittelung des Coffeïns geschieht nach der

Methode Hilger.[1])

50 gr Thee werden mit 50—60% Alkohol extrahirt. Der Auszug wird mit Magnesia und ausgewaschenem, körnigem Sande eingetrocknet und mit einer Aether-Chloroformmischung (4 : 1) extrahirt. Dieser Auszug wird verdunstet. Der erhaltene Rückstand kann gewogen oder vor der Wägung nochmals mit Wasser ausgekocht werden.

In demselben Jahre stellt Eder Untersuchungen an schwarzen, gelben und grünen Theesorten an.

Methode Eder.[2])

Er bestimmt das Coffeïn durch ein halbstündiges Auskochen von 50 gr Thee mit 500 ccm Wasser und 20 gr gebrannter Magnesia; filtrirt und verdunstet das Filtrat unter Magnesiazusatz zur Trockne. Der Rückstand wird mit heissem Benzol ausgezogen, getrocknet und gewogen. Der Theïngehalt betrug 1,35% mit Schwankungen von 0,30—0,55%.

1885 erfolgt die Veröffentlichung eines anderen Verfahrens von Hilger.

---

[1]) Handbuch d. Hygieine I. p. 278.
[2]) Wiggers, Husemann 1883/84 p. 330.

Methode Hilger.[1])

10—20 gr Thee werden durch wiederholte Behandlung mit siedendem Wasser vollkommen extrahirt und der erhaltene Auszug nach erfolgter Concentration bis auf die Hälfte mit basischem Bleiacetat bei Vermeidung von grossem Ueberschuss ausgefällt. Nach Filtration vom Bleiniederschlage, der gut mit heissem Wasser auszuwaschen ist, beseitigt man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff und verdampft das vom Bleisulfid getrennte Filtrat unter Zusatz von Magnesia und grobkörnigem Marmor oder Sand zur Trockne. Der so erhaltene Verdampfungsrückstand wird mit Chloroform vollkommen extrahirt (am besten im Soxhlet'schen Apparat) und der Chloroformauszug zur Trockne gebracht, der direct als Coffeïn gewogen werden kann. Ist derselbe noch stark gefärbt, so ist ein Umkrystallisiren desselben aus Wasser von Erfolg.

In diesem Jahre macht auch J. Schimoyama in der pharmaceutischen Section der 58. Naturforscherversammlung Mittheilungen über die von ihm in Gemeinschaft mit A. Meyer ausgearbeitete Bestimmungsmethode des Coffeïns.

Methode Schimoyama und A. Meyer.[2])

Man mischt 5 gr fein gepulverten Thee's mit 2 gr Kalkhydrat, durchfeuchtet gut mit Wasser und trocknet auf dem Wasserbade beinahe vollständig aus. Dann extrahirt man das Gemisch mit 50 ccm Chloroform 3 Stunden lang, was zur Erschöpfung vollständig genügt. Der Auszug wird mit 20 ccm Wasser versetzt, das Chloroform abdestillirt und die filtrirte wässrige Lösung unter Beigabe von 2 gr gebrannter Magnesia bis zur Trockne eingedampft. Den Rückstand extrahirt man mit 30—40 ccm Chloroform anderhalb Stunden. Nach Abdunsten des letzteren bei 30° wird der Rückstand bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.

In 9 japanischen Theesorten betrug der Coffeïngehalt 1,38% bis 2,96%.

1886 führt W. Kwasnik[3]) vergleichende Bestimmungen des Theïns in den verschiedenen Theesorten des Handels aus. Er gibt

---

[1]) Archiv d. Pharm. 23 p. 827.
[2]) Original-Arbeit über Japanische Theekultur.
[3]) Wiggers, Husemann 1886 p. 98.

der Methode Eder (1880) den Vorzug und erhält danach in sechs Sorten 0,87—1,42%. Er resumirt auf Grund seiner Untersuchungen, dass der Coffeïngehalt im engen Zusammenhang steht mit der Zeit der Ernte und der Behandlung des Thee's vor dem Versandt.

In dieser Zeit analysirt auch Jos. F. Geisler[1]) den Handelsthee und findet bei 100° getrocknetem Material für indische Theesorten einen Durchschnittsgehalt von 2,86% Theïn, für Oolongthee's 2,46% und für Kongothee's 2,58%.

Die Literaturfülle des Jahres 1887 zeigt, dass der Thee Gegenstand zahlreicher Untersuchungen wurde. Die oben erwähnte Preisaufgabe gab zum Theil hierzu Veranlassung. Das Thema: „Vergleichende Bestimmung des Theïn in mindestens fünf verschiedenen Theesorten des Handels[2]) führte eine lebhafte Behandlung unseres Gegenstandes in pharmaceutischen Kreisen herbei. Von den eingelieferten Arbeiten wurden als die besten die der Herren Waage, Hoffmann und Tittelbach anerkannt.

Th. Waage gibt der etwas modificirten Methode Mulder den Vorzug.

Methode Waage.[3])

10 gr Theeblätter werden durch viermaliges, im Ganzen drei Stunden währendes Auskochen mit Wasser erschöpft, der filtrirte, etwa 2 Liter betragende Auszug auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet und mit 2 gr gebrannter Magnesia und 5 gr Sand vermischt. Die Extraction des völlig getrockneten und zerriebenen Rückstandes mittelst Chloroform geschieht im Soxhlet'schen Apparat in einer Hülse, die aus einer inneren und äusseren Lage schwedischen Filtrirpapieres besteht, während sich in der Mitte eine Lage Asbestpapier befindet; am oberen und unteren Ende der Hülse sind dichte Asbestpfropfen eingefügt. Nach Beendigung der Extraction verdunstet man das Chloroform, trocknet bei mässiger Wärme ein und erwärmt den Rückstand auf 100°. Das hinterbleibende Rohtheïn wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat zur Trockne verdunstet und der Rückstand zwei Stunden getrocknet.

---

[1]) Repert. analyt. Chemie 1886 p. 189.
[2]) Archiv d. Pharmacie 1887.
[3]) ibid.

Die Untersuchungen ergaben bei 20 Theesorten einen Coffeïngehalt von 1,027—2,965%.

Auch Tittelbach empfiehlt die Methode Mulder. Er führt sie folgendermassen aus:

Methode Tittelbach.[1])

8,985 gr Theepulver wurden mit Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, dann filtrirt und solange mit kochendem, destillirten Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat fast farblos ablief. Die vereinigten Auszüge wurden sodann mit 2 gr gebrannter Magnesia und 5 gr Glaspulver zur Trockne gebracht, fein zerrieben und nun mit einem Gemisch von einem Theil Chloroform und drei Theilen Aether extrahirt. Das Theïn wird so rein erhalten, dass eine nochmalige Behandlung mit Wasser unnöthig wird.

Tittelbach gibt als Mittel seiner Bestimmungen einen Theïngehalt von 1,82% an.

Schliesslich kommt auch Hoffmann[2]) in Bezug auf die Wahl der Methode zu demselben Resultat, obgleich er sich in der Ausführung gar nicht an die Methode Mulder, sondern an die von Hilger anschliesst und zwar so eng, dass auf eine Wiedergabe seines Verfahrens verzichtet werden kann.

Ausser den Preisarbeiten gelangen in diesem Jahre noch andere Abhandlungen zur Veröffentlichung. So empfiehlt A. Lösch folgende Methode:

Methode Lösch.[3])

10—20 gr Theeblätter werden zweimal mit Wasser ausgekocht, der Auszug filtrirt und so lange mit heissem Wasser die ausgezogenen Blätter nachgewaschen, bis dieses farblos abläuft. Hierauf wird das Filtrat mit dem anderthalbfachen Gewicht der zur Analyse verwandten Blätter angebrannter Magnesia im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand zu einem feinen Pulver verrieben und mit Chloroform heiss extrahirt. Man concentrirt den Auszug, verdampft ihn in einem tarirten Bechergläschen zur Trockne und wägt den bei 100—105° getrockneten Rückstand direct.

---

[1]) Archiv Pharmacie 1887.
[2]) ibid.
[3]) Pharm. Zeitschrift für Russland 1887 p. 177.

Paul und Cownley[1]) bestimmten den Coffeïngehalt von 28 Theesorten, die sämmtlich aus Ceylon und Indien stammten, zu 3,43—4,96 %. Sie bedienten sich hiebei folgenden Verfahrens:

Methode Paul und Cownley.

5 gr Theepulver werden mit heissem Wasser aufgebrüht, 1 gr Kalkhydrat hinzugemischt und das Ganze getrocknet. Man extrahirt den Rückstand mit starkem Alkohol, verjagt diesen und versetzt die zurückbleibende etwa 50 ccm betragende wässrige Flüssigkeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und schüttelt sie nun fünf- oder sechsmal hintereinander gut mit Chloroform aus. — Auf 5 gr Thee werden ungefähr 200 ccm Chloroform gebraucht. — Wird nun die Chloroformlösung mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, so gehen die Farbstoffe heraus und man erhält nach dem Verdunsten des Chloroforms einen Rückstand, der direct als Theïn gewogen werden kann.

Die Literaturangaben schliessen mit den Versuchen, die Kellner[2]) über die Zusammensetzung der Blätter des Theestrauchs in verschiedenen Vegetationsstadien angestellt hat. Zur Bestimmung des Coffeïns wählte er folgendes Verfahren:

Methode Kellner.

5—7 gr Thee werden mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und gegen das Ende der Operation mit gebrannter Magnesia versetzt. Der Rückstand wird in gelinder Wärme getrocknet und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten desselben wird das Theïn gewöhnlich in schneeweissen Krusten erhalten; sind diese etwas gefärbt, so werden sie in heissem Wasser gelöst, filtrirt und bei 100° in kleinen, weithalsigen Kölbchen getrocknet.

Kellner beobachtete, dass die jungen Blätter in der Mitte des Monates Mai 2,85 % Coffeïn aufweisen; dagegen ist nach Abschluss der Vegetation, im Spätherbst, nur noch 1 % in ihnen vorhanden.

---

[1]) Pharm. Journal and Transact. 1887 p. 417.
[2]) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 33. p. 378.

## Kritische Prüfungen.

Mit Bezugnahme auf die in der Einleitung bereits erwähnten Pläne der vorliegenden Arbeit mussten sich die experimentellen Studien zuvörderst auf die zur Isolirung des Coffeïns erforderlichen Hauptarbeiten der Extraction der Fällung etc. erstrecken.

Die

### I. Versuchsreihe

hatte die Aufgabe, festzustellen, welches von den in Vorschlag gebrachten Extractionsmitteln — Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform — den grössten Werth besitzt.

Was zunächst die Zerkleinerung der Theeblätter anbetrifft, so wurde gefunden, dass die in einigen Methoden verlangte Pulverisirung des Materials von Bedeutung für die Dauer der Extractionsarbeit ist. Diesbezügliche Versuche, vorgenommen mit fein pulverisirten, grob gestossenen und ganzen, zusammengerollten Blättern derselben Theesorte, ergaben den Vorzug für das am meisten zerkleinerte Material — hier verlief die Extraction am schnellsten.

Versuch 1.

2,5 gr Theepulver wurden

1. mit reinem Wasser,
2. mit angesäuertem Wasser — auf 200 ccm Wasser fünf Tropfen Schwefelsäure —
3. mit Kalkwasser

ausgezogen. Die Extraction verlief in Bezug auf Zeitdauer in allen drei Fällen ziemlich gleichmässig.

In der ersten Probe wurde das in einem geschlossenen Theesiebe befindliche Material nach zweimaligem, je eine Stunde währenden Auskochen mit 200 ccm Wasser vollständig seines Coffeïngehaltes beraubt. Im dritten Auszuge war keine Spur Coffeïn mittelst Chlorwasser und Ammoniak mehr nachzuweisen. Werden 5 gr Theepulver in Arbeit genommen, so ist gewöhnlich ein dreimaliges Abkochen mit je 300 ccm Wasser erforderlich.

Im zweiten und dritten Falle fand die Abkochung der Blätter direct im Becherglase statt. Die zur Erschöpfung des Thee's nöthigen Wassermengen waren der ersten durchaus gleich.

Da die Alkalien eine Zersetzung des Coffeïn herbeiführen, lag auch in der directen Probe die Vermuthung nahe, dass der Kalk eine solche hervorruft. Es zeigte sich jedoch, dass dem nicht so ist. Als eine geringe Menge der Abkochung mit Chloroform geschüttelt wurde, trat nach dem Abscheiden und Verdunsten des Letzteren beim Verdampfen des in Chlorwasser gelösten Rückstandes der charakteristische rothbraune Fleck auf, welcher sich in Ammoniakwasser mit schön violettrother Farbe löst.

### Versuch 2.

5 gr gepulverten Thee's wurden am Rückflusskühler mit 90% Alkohol bei lebhaftem Sieden des letzteren ausgezogen und gut mit Alkohol nachgewaschen.

Nach zweimaligem Auszuge war der Coffeïngehalt der Blätter völlig erschöpft.

### Versuch 3.

5 gr Theepulver wurden mit Kalkhydrat vermischt, mit Wasser zu einem Brei angerührt und dieser auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht.

Der Rückstand wurde

1. mit 50 ccm Aether,
2. mit 50 ccm Chloroform

im Soxhlet'schen Apparate extrahirt.

Während das Coffeïn dem Magnesiagemisch durch Aether nach zweimaliger, je drei Stunden währender Extraction entzogen war, wurde beim Chloroform mindestens ein dreimaliger Auszug erforderlich.

Dasselbe Resultat ergab der

### Versuch 4.

5 gr Theepulver wurden hier mit gebrannter Magnesia vermischt und sonst ebenso wie im Versuche 3 verfahren.

Trotzdem das Chloroform ein besseres Lösungsmittel für das Coffeïn ist als der Aether, extrahirt es die Theeblätter doch weniger leicht als jener, vermuthlich weil es den Thee selbst im pulverisirten Zustand nicht genügend durchdringt.

Nach diesen Versuchen kommt also in erster Linie Alkohol und Wasser, in zweiter Aether und in dritter erst das Chloroform als Extractionsmittel in Betracht. Der Alkohol ist jedoch gleichzeitig ein sehr gutes Lösungsmittel für Pflanzenfarbstoffe, Gerbstoffe etc. und diese begleiten das Coffeïn bei den weiteren Isolirungsarbeiten zu hartnäckig. In Folge dessen ist dem Wasser der Vorzug zu geben, vorausgesetzt, dass das Coffeïn nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig ist. Um dieses zu entscheiden, wurden 0,9873 gr reiner Coffeïnkrystalle von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ in einem geeigneten Becherglase 7—8 Stunden lang mit Wasser unter Ersatz des durch Verdampfen verloren gehenden Theiles gekocht, hierauf das Wasser verdampft und der Rückstand im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Das Gewicht des in amorphem Zustande erhaltenen Coffeïns betrug 0,916 gr, während der in Arbeit genommenen Menge von 0,9873 krystallisirtem $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ 0,904 amorphes, wasserfreies $C_8H_{10}N_4O_2$ entspricht. Die Gewichtsdifferenz von 0,012 gr erklärt sich daraus, dass es nach dem eingeschlagenen Trockenverfahren nicht gelingt, das Coffeïn ganz wasserfrei zu erhalten. Jedenfalls erhellt aus diesem Versuche, dass eine Verflüchtigung des Coffeïns mit den Wasserdämpfen nicht eintritt.

Was nun die Extraction selbst anbetrifft, so ist zu bemerken, dass die Art ihrer Ausführung nicht ohne Einfluss auf ihre Dauer ist. So wurden 2,5 gr gepulverter Theeblätter, die in einem Leinwandsäckchen eng eingehüllt waren, nicht sobald durch Wasser erschöpft, als 2,5 gr desselben Materials im Theesiebe. Am geschicktesten führt man die Extraction derartig aus, dass man das Theepulver in ein geräumiges Sieb von der bekannten Eiform schüttet und dieses der später zu ersparenden Colatur wegen mit einer dichten Mullgaze umhüllt. Beschwert man nun den Theeseiher und bringt ihn an einem Faden hängend in die zum Ausziehen erforderliche Quantität Wasser, so gelingt es, ein permanentes Untertauchen des Siebes zu bewerkstelligen, auch während das Wasser siedet. Der Kochprocess wird eine Stunde lang lebhaft betrieben und hierbei, sobald die Wassermenge nicht mehr zur vollständigen Bedeckung des Theesiebes hinreicht, der verdampfende Theil ersetzt. So werden, wie oben angegeben, 2,5 gr Theeblätter durch eine zweimalige Abkochung mit je 200 ccm Wasser vollständig ihres Coffeïngehaltes beraubt. Bei 5,0 gr Thee ist die

Wassermenge auf 300 ccm zu erhöhen und die Abkochung gewöhnlich dreimal vorzunehmen. Durchaus unnöthig ist es, mit den Wassermengen zu sparen, da der erste Aufguss in einer flachen Porcellanschale auf dem Wasserbade früher die erwünschte Concentration erlangt, als die zweite Abkochung beendet ist.

Die

## II. Versuchsreihe

bezweckte die Ermittelung des besten Fällungsmittels für die im Thee vorkommenden Farb- und Gerbstoffe. Hiermit wurde die Lösung der Frage, ob im Thee neben dem Gerbstoffe sich noch andere organische Säuren befinden, in Verbindung gebracht.

### Versuch 1.

5 gr Theepulver wurden nach der in der I. Versuchsreihe empfohlenen Weise mit Wasser extrahirt und der Aufguss heiss mit

1. Calciumhydroxyd,
2. frisch gefällter Thonerde,
3. gebrannter Magnesia,
4. frisch gefälltem Bleihydroxyd,
5. Kupferacetat,
6. Eisenchlorid

gefällt.

Von den verwandten Reagentien fällt das Blei die Farb- und Gerbstoffe am vollständigsten aus; man erhält durch Filtration fast farblose Lösungen. Mit Aluminiumoxyd erzielt man schwach, mit Magnesia und Calciumoxyd stärker gelb gefärbte Filtrate. Bei der Reaction mit Kupfer wird die Färbung der abfiltrirten Lösung noch etwas intensiver und beim Eisen ist sie selbstversändlich beinahe schwarz.

### Versuch 2.

Um die Wirkung des Bleihydroxydes genauer zu prüfen, wurde eine grössere Theemenge und zwar 50 gr mehrmals mit kochendem Wasser extrahirt, die vereinigten Auszüge eingedampft und mit frisch gefälltem Bleihydroxyd behandelt, das aus Bleiessig und Kalilauge durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser Alkali frei erhalten ward. Nur solches Bleihydroxyd darf zur

Reaction benutzt werden, da schon eine geringe Menge freien Alkalis das Coffeïn zersetzen würde.

Die Fällung wurde fractionirt vorgenommen und zu diesem Behufe zunächst 5 ccm des unter Wasser befindlichen Bleihydroxydes zu dem Theeaufguss gegeben. Es entstand ein dunkel gefärbter Niederschlag; in bedeutend reichlicher Menge erschienen die ebenso gefärbten Fällungsproducte beim zweiten und dritten Zusatz von je 5 ccm zu den Filtraten. Die vierte, nur sehr wenig ausgiebige Fällung war von heller Farbe — ein Zeichen, dass der grösste Theil der Farbstoffe bereits niedergeschlagen war. Bei einer nochmaligen Zugabe von 5 ccm Bleihydroxyd trat in der fast farblosen Lösung keine Abscheidung mehr ein.

Die fractionirten Fällungen wurden einzeln mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. In dem von Bleisulfid erhaltenen Filtrat wird durch Erhitzen der Schwefelwasserstoff verjagt und hierauf in den getrennten Portionen eine Prüfung auf Gerbsäure vorgenommen. Während in den drei ersten Eisenchlorid einen reichlichen Niederschlag, in der vierten aber nur eine Färbung erzeugte, reagirte es in der fünften Portion überhaupt nicht.

Mithin gelingt es also auch, den Gerbstoff des Thee's vollkommen durch Bleihydroxyd auszufällen. Die Abscheidung der Farb- und Gerbstoffe geht am besten vor sich, wenn der auf den vierten Raumtheil concentrirte Theeauszug heiss mit der erforderlichen Menge Bleihydroxyd unter Umrühren versetzt wird.

Weiterhin wurde in den vom Gerbstoff befreiten Antheilen des Theeaufgusses nach anderen organischen Säuren geforscht. Zu diesem Behufe wurde eine Probe der Flüssigkeit etwas concentrirt, mit Essigsäure angesäuert und in der Hitze mit Chlorcalciumlösung versetzt. Da kein Niederschlag entsteht, ist Oxalsäure nicht anwesend. Die saure Lösung wird mit Kalkwasser alkalisch gemacht, worauf eine Abscheidung von weinsaurem Kalk erfolgt. Von diesem wird abfiltrirt und das Filtrat zum Sieden erhitzt; es bleibt klar, folglich ist die Citronensäure nicht vorhanden. Die Flüssigkeit wird nun auf dem Wasserbade eingeengt und mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt; jetzt fällt ein voluminöser Niederschlag von äpfelsaurem Kalk.

Da nach diesem Gange auf die Gegenwart von Weinsäure und Aepfelsäure geschlossen werden konnte, wurden noch einige speciellere Untersuchungen angestellt; zunächst auf Weinsäure.

Eine neue etwas concentrirte Flüssigkeitsprobe wurde mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung versetzt. Durch kräftiges Umrühren entstand sofort ein durchsichtiger krystallinischer Niederschlag.

Um die Aepfelsäure noch genauer nachzuweisen, wurde das durch den Alkohol gefällte Kalksalz mittelst essigsauren Blei's in das Bleisalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltriren von Bleisulfid erhält man eine Lösung freier Aepfelsäure, die zur Trockne verdunstet wird. Der Verdampfungsrückstand in ein Proberöhrchen gebracht, zersetzt sich beim Erhitzen; während sich ein Theil in Gestalt saurer Dämpfe verflüchtigt, welche sich an den kälteren Theilen des Glases zu weissen Krystallen verdichten — Maleïnsäure —, bleibt ein anderer Theil als krystallinische Masse zurück. — Fumarsäure! —

In den Theeblättern ist demnach neben Gerbsäure, Aepfelsäure und Weinsäure enthalten.

## III. Versuchsreihe.

Auf Grund der in den beiden ersten Versuchsreihen gesammelten Erfahrungen wurde zu einer Auswahl der zahlreich bekannten Methoden zum Zwecke einer kritischen Prüfung geschritten.

Hierbei konnte es keinem Zweifel unterliegen, dass vorzüglich die Methoden in Betracht kommen, welche eine Verschiedenheit in der Ausführung der Extraction, der Fällung etc. aufweisen und von ihnen als Prototyp für eine Reihe anderer, wieder jene, über deren Werth in der Praxis günstige Resultate bekannt geworden waren.

Es wurden daher gewählt die Methoden Kellner, Lösch, Paul und Cownley, Lieventhal, Tittelbach, Patrouillard, Hilger (Methode 1883), Petrik, Waage, Markownikoff, Schimoyama und Meyer und die Methode Hilger 1885. Vermehrt wurden diese mit Rücksicht auf die in der II. Versuchsreihe beobachteten Erscheinungen durch Verfahren, in denen Thonerde und Combinationen von Thonerde mit Magnesia und von Thonerde mit Blei als Fällungsmittel verwandt wurden. Um eine vergleichende Prüfung zu ermöglichen, kamen die sämmtlichen Methoden bei ein und derselben Theesorte in Anwendung. In Betreff der quantitativen Ausführung sei erwähnt, dass genau nach den Vorschriften der betreffenden Forscher gearbeitet wurde.

Die Zubereitung des zu den analytischen Bestimmungen benutzten Theepulvers geschah in der Weise, dass durch Zerreiben der im Wassertrockenschrank getrockneten Blätter ein feines Pulver hergestellt wurde, welches sofort im Exsiccator Aufnahme fand. Die Wägungen sind schnell auszuführen, da das Theepulver hygroskopisch ist.

Das Gesammtresultat dieser Versuche gibt zunächst folgende Uebersicht:

| Methoden | Gehalt in Procenten | |
|---|---|---|
| | Rohes Coffeïn | Reines Coffeïn |
| Kellner | 2.71 | 2.33 |
| Lösch | 2.43 | 2.12 |
| Paul und Cownly | 2.84 | 2.55 |
| Lieventhal | — | 2.92 |
| Tittelbach | 2.72 | 2.41 |
| Patrouillard | 2.64 | 2.23 |
| Hilger (1883) | 2.60 | 2.28 |
| Petrik | 2 51 | 2.25 |
| Waage | 2.15 | 1.86 |
| Markownikoff | 1.79 | 1.62 |
| Eder | 2.07 | 1.83 |
| Schimoyama | 1.80 | 1.55 |
| Hilger | 1.83 | 1.65 |
| Fllng. mit Al. | 2.54 | 2.28 |
| do. mit Al. u. Mg. | 2 46 | 2.19 |
| do. mit Al. u. Pl. | 2.27 | 2.05 |

Im Uebrigen waren die Beobachtungen folgende:

Methode Kellner.

In Arbeit genommen . . . 4,8567 gr Thee
Erhalten an Rohcoffeïn . . 0,1316 gr = 2,71 %
Mit Wasser behandelt . . . 0,1132 gr = 2,33 %

Die Abkochung der Theeblätter wurde dreimal vorgenommen, alsdann war ihnen das Coffeïn entzogen. Der Aetherrückstand hinter-

liess beim Verdunsten das Coffeïn stark gefärbt, so dass eine Aufnahme desselben in Wasser durchaus nöthig war. Auch der als reines Theïn gewogene Rückstand war immer noch bräunlich gefärbt.

Da bei dieser Methode, wie auch bei verschiedenen anderen, in denen gebrannte Magnesia Verwendung fand, das isolirte Coffeïn Magnesia haltig war, so wurde, um zu entscheiden, ob

1. vielleicht durch den Wassergehalt der Extractionsmittel geringe Spuren von der Magnesia in Lösung gingen,
2. eine eventuelle Verbindung des Coffeïns mit der Magnesia vorläge,

eine Mischung von reinem Coffeïn, Sand und Magnesia mit den zur Aufnahme der Base bestimmten, vollständig wasserfreien Lösungsmitteln, Aether, Chloroform und Benzol im Soxhlet'schen Extractionsapparat behandelt. Bei genauer Prüfung zeigte sich jedoch, dass die Magnesia mechanisch durch das Filtrirpapier mit durchgerissen wurde. In Folge dessen wurde bei den späteren Arbeiten die Fülle der Patrone aus einer dreifachen Schicht feinsten schwedischen Filtrirpapieres hergestellt, ihr Boden gut mit einer dichten Lage Baumwolle ausgekleidet und nach dem Hineinschütten des Extractionspulvers dieses auch von oben gut mit Watte bedeckt. Die Patrone fand in dem Soxhlet'schen Apparate zwischen zwei dichten Wattepfropfen Aufnahme. Auf diese Weise gelang es, die Magnesia vollkommen zurückzuhalten.

Methode Lösch.

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 10,2470 gr | Thee |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,2490 gr | = 2,43% |
| Nach Aufnahme in Wasser . | 0,2172 gr | = 2,12% |

Die Extraction der Theeblätter ist erst eine vollständige, wenn das Auswaschen derselben mit heissem Wasser nach der zweimaligen Abkochung oft wiederholt wird. Das Filtriren des Aufgusses geht sehr langsam von Statten. Der Chloroformrückstand, der direct als Coffeïn gewogen werden soll, war jedoch nicht von einer Reinheit, die eine nochmalige Behandlung mit heissem Wasser überflüssig macht. Selbst die hieraus erhaltenen Krystalle waren immer noch nicht weiss.

Was das auch hier vorgeschriebene Trocknen des Rückstandes bei 100° anbetrifft, so wurde wiederholt die Beobachtung gemacht,

dass in einem gewöhnlichen Trockenschrank bei und auch unterhalb dieser Temperatur eine Verflüchtigung des Coffeïns erfolgte, da man nicht zu einer Gewichtsconstanz gelangt. Wie die an den kälteren Theilen des Bechergläschens sich ansetzenden Kryställchen beweisen, ist die Sublimation bereits im Gange. Im Wassertrockenschrank dagegen, wo die Umgebung des Gläschens gleichmässiger temperirt ist, wurde nach zwei- bis dreistündigem Trocknen ein constantes Gewicht erzielt. Es ist deshalb erforderlich, sich bei diesen Arbeiten immer des letzteren zu bedienen.

Methode Paul und Cownley.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 5,0330 gr Thee |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,1429 gr = 2,84% |
| Nach der Aufnahme in Wasser | 0,1283 gr = 2,55% |

Die Erschöpfung des mit Kalk gemischten Thee's durch starken Alkohol war bald erreicht. Das Ausschütteln der Lösung mit Chloroform verzögerte dagegen die Arbeit in hohem Masse. Die Scheidung der beiden Flüssigkeiten geht, durch eine eigenthümliche Emulsionsfähigkeit des Chloroforms veranlasst, sehr langsam vor sich; auch ist es kaum möglich, eine vollkommene Abscheidung der Chloroformlösung zu bewirken. Da nun ausserdem die Ausschüttelung häufiger wiederholt werden muss, ehe die ganze Coffeïnmenge der wässrigen Flüssigkeit entzogen ist, so erfordert diese Methode einen Zeitaufwand, der in keinem Verhältniss zu ihrem Resultat steht. Man bekommt einen stark gefärbten Rückstand, dessen Gewicht direct die enthaltene Coffeïnmenge angeben soll. Auch nach der Umkrystallisation aus Wasser lag immer noch ein sehr unreines Product vor.

Methode Lieventhal.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . . . | 4,8912 gr Thee |
| Coffeïn nach der Aufnahme in Wasser | 0,1428 gr = 2,92% |

Trotzdem das directe Ausziehen der Blätter mit Chloroform selbst nach häufiger Wiederholung kaum den Theïngehalt ganz erschöpft, so führt dieses Verfahren doch zu recht hohen Resultaten, da der als Coffeïn gewogene Rückstand im höchsten Masse verunreinigt ist.

Methode Tittelbach.

Die Extraction des Thee's ist hier keine vollständige. Als das Filtrat in dünner Schicht ganz farblos, in dickerer fast völlig farblos war, wurden die Blätter mit einer neuen Wassermenge gekocht. Beim Ausschütteln dieser Abkochung mit Chloroform konnte nach dem Verdunsten des letzteren im Rückstande mittelst Chlorwasser und Ammoniak Coffeïn noch nachgewiesen werden. Deswegen wurde eine nochmalige Abkochung zur vollständigen Erschöpfung der Blätter vorgenommen und dann die vereinigten Auszüge in der angegebenen Weise mit Magnesia und Glaspulver zur Trockne gebracht. Dem Rückstande wird das Coffeïn durch eine Chloroform-Aethermischung (1 : 3) entzogen. Es zeigte sich hier wie auch bei den anderen Methoden, in denen das Coffeïn haltige Magnesiagemisch mit Aether extrahirt wird, dass dieser die Farbstoffe leichter löst als das Chloroform; dadurch erhält man bei Anwendung des ersteren immer stärker verunreinigte Rückstände von höherem Gewicht. Ein Umkrystallisiren aus Wasser ist deshalb sehr nöthig.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 10,1290 gr Thee |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,2754 gr = 2,72 % |
| Nach der Aufnahme in Wasser | 0,2442 gr = 2,41 %. |

Methode Patrouillard.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 15,1420 gr |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,3997 gr = 2,64 % |
| Nach der Aufnahme in Wasser | 0,3376 gr = 2,23 % |

Die Erschöpfung der grossen Quantität Thee gelang nach mehrmals wiederholter Abkochung vollkommen. Der Aetherrückstand war stark gefärbt; auch durch die Aufnahme desselben in Chloroform gelang es nicht, die Krystalle frei von Farbstoffen zu erhalten. Einen etwas besseren Erfolg dagegen hatte die Behandlung mit heissem Wasser.

Methode Hilger (1883).

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 5,0835 gr Thee |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,1322 gr = 2,60 % |
| Nach der Aufnahme in Wasser | 0,1159 gr = 2,28 % |

Die Extraction mit Alkohol verlief glatt; im dritten Auszuge war kein Coffeïn mehr nachzuweisen. Der Rückstand der Aether-Chloroformmischung war grün gefärbt. Es gelang nicht durch Lösen in heissem Wasser die Farbstoffe ganz zu beseitigen.

Methode Petrik.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 5,1730 gr |
| Rohes Coffeïn erhalten . . | 0,1298 gr = 2,51% |
| Nach der Aufnahme in Wasser | 0,1164 gr = 2,25% |

Das angesäuerte Wasser entzog den Blättern nach dreimaliger Abkochung das Theïn gänzlich. Der Aether, der die Extraction des Kalkgemisches besorgt hat, soll nach dem Verdunsten das Coffeïn fertig zur Wägung hinterlassen. Der Rückstand war indess so bedeutend gefärbt, dass eine Behandlung mit heissem Wasser unerlässlich war.

Methode Waage.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 10,2430 gr Thee |
| An Rohcoffeïn erhalten . . | 0,2202 gr = 2,15% |
| An reinem Theïn . . . . | 0,1905 gr = 1,86% |

Durch viermaliges Auskochen wurde der Thee seines Coffeïngehaltes beraubt. Die Filtration des etwa zwei Liter betragenden Aufgusses ist eine so äusserst Zeit raubende Operation, dass der Werth der ganzen Methode für die Praxis wesentlich dadurch beeinträchtigt wird. Der als Theïn gewogene Rückstand war nicht rein weiss, da auch die Farbstoffe beim Behandeln des rohen Coffeïns mit heissem Wasser in Lösung gehen. Die Angaben, welche das Zurückhalten der Magnesia bei der Extraction mit Chloroform bezwecken, sind beachtenswerth.

Methode Markownikoff.

Die angegebene Wassermenge genügt nicht, die Blätter selbst nach mehrstündigem Kochen zu extrahiren; sie ist zu vergrössern.

Das Coffeïn wurde nach dem Abdestilliren des Benzols ziemlich weiss erhalten.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . . . | 15,1240 gr Thee |
| Erhalten an Coffeïn . . . . . | 0,2507 gr = 1,79% |
| Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser | 0,2450 gr = 1,62% |

Nach der

Methode Eder

wurde ein wenig gefärbtes Coffeïn erzielt.

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . | 5,2170 gr | Thee |
| An Coffeïn erhalten . . . | 0,1080 gr | = 2,07 % |
| Aus Wasser umkrystallisirt | 0,0955 gr | = 1,83 %. |

Methode Schimoyama und Meyer.

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . | 4,8250 gr | Thee |
| An Coffeïn erhalten . . . | 0,0868 gr | = 1,80 % |
| Aus Wasser umkrystallisirt | 0,0748 gr | = 1,55 %. |

Die vorgeschriebene Extractionsdauer war hier wie auch in den anderen vier Fällen, in denen später japanische Theesorten nach diesem Verfahren untersucht wurden, keineswegs zur Erschöpfung der Blätter ausreichend. Vielmehr musste die Extraction in einem Soxhlet'schen Apparat mindestens dreimal mit je 50 ccm Chloroform drei Stunden lang ausgeführt werden. Auch die Erschöpfung des Coffeïn haltigen Magnesiagemisches erforderte einen grösseren Zeitaufwand, als in der Methode angegeben. Die nach dem Verdunsten des Chloroform erhaltenen Coffeïnkrystalle zeigten nur eine ganz geringe Färbung.

Methode Hilger. (1885.)

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . | 5,0172 gr | Thee |
| An Coffeïn erhalten . . . | 0,0918 gr | = 1,83 % |
| Aus Wasser umkrystallisirt | 0,0828 gr | = 1,65 %. |

Das Coffeïn wurde fast rein weiss erhalten.

Das Verfahren bei der Verwendung von Thonerde, einer Combination von Thonerde und Magnesia und einer solchen von Thonerde mit Blei, als Fällungsmittel war das folgende:

5,0 gr Theepulver wurden mit Wasser vollständig ausgezogen, die vereinigten Aufgüsse bis auf den vierten Raumtheil concentrirt und nun mit frisch gefällter Thonerde versetzt. Das Filtrat wurde

1. für sich mit grobkönigem Sand gemischt,
2. unter Zusatz von gebrannter Magnesia und Sand,
3. mit frisch gefälltem Bleihydroxid und Sand zusammen

zur Trockne gebracht und der Rückstand mittelst Chloroform extrahirt.

1. In Arbeit genommen . . 5,3165 gr Thee
   An Coffeïn erhalten . . . 0,1350 gr = 2,54 %
   Aus Wasser umkrystallisirt 0,1212 gr = 2,28 %.
   Der Rückstand ist etwas gefärbt.

2. In Arbeit genommen . . 5,1730 gr Thee
   An Coffeïn erhalten . . . 0,1273 gr = 2,46 %
   Aus Wasser umkrystallisirt 0,1133 gr = 2,19 %.
   Das Theïn ist nur wenig verunreinigt.

3. In Arbeit genommen . . 5,0985 gr Thee
   An Coffeïn erhalten . . . 0,1157 gr = 2,27 %
   Aus Wasser umkrystallisirt 0,1046 gr = 2,05 %.
   Der Rückstand ist fast weiss.

Die ziemlich hohen Resultate, die in diesen drei Versuchen trotz der mässigen Verunreinigung des Coffeïns erzielt wurden, führten eine Prüfung der Rückstände auf Thonerde herbei. Es zeigte sich in der That, dass alle drei Thonerde enthielten, woraus die Nichtanwendbarkeit dieser Base ihrer Löslichkeit wegen erhellt.

Das Gesammtresultat dieser vergleichenden Untersuchungen darf dahin zusammengefasst werden, dass in Bezug auf Zuverlässigkeit die Methoden Hilger und Schimoyama den grössten Werth besitzen. Ihnen zunächst stehen die Methoden von Waage, Markownikoff und Eder und daran schliesst sich das Verfahren von Lösch.

Im reinsten Zustande erhält man das Coffeïn nach der Methode Hilger.

Dieses Ergebniss bestätigt die in der II. Versuchsreihe gemachten Beobachtungen.

Die

## IV. Versuchsreihe

wurde in der Absicht unternommen, die Methode Hilger zu vereinfachen, da die genaue Befolgung des Verfahrens ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Das Auswaschen des Bleiniederschlages, die Filtrationen sind recht langwierige Operationen; ausserdem tritt bei nicht genügender Vorsicht häufig eine Verzögerung dadurch ein, dass in Folge der leichten Oxydirbarkeit des Bleisulfides an der Luft lösliche Bleiverbindungen entstehen und diese nun wieder

in das Filtrat übergehen. Eine grosse Erleichterung wird geschaffen, wenn anstatt der löslichen Bleisalze andere in den Extractionsmitteln nicht lösliche Bleiverbindungen zum Gebrauch kommen.

Das Bestreben war nun also in den folgenden Versuchen dahin gerichtet, die Methode auf eine geschickte Weise in dieser Hinsicht zu modificiren.

### Versuch 1.

2,5 gr fein gepulverten Thee's wurden in einer Porcellanschale mit 100 ccm Wasser gekocht, bis die Flüssigkeitsmenge circa 50 ccm betrug. Darauf wurde frisch gefälltes Bleihydroxid hinzugesetzt und lebhaft bis zur Breiconsistenz weiter erhitzt. In der darauf vorgenommen Extraction dieses Breies mit Wasser zeigte es sich, dass nach zweimaligem, je anderthalb stündigem Kochen die Theeblätter erschöpft sind. Der Vorzug läge bei dieser Ausführung in dem Umstande, dass man klare, von Farbstoff fast gänzlich befreite Filtrate erhält. Bei der Wiederholung dieses Versuches mit einer Menge Substanz verlief jedoch die Extraction, namentlich bei den grünen Theesorten, nicht so günstig; es scheint vielmehr, dass durch das Bleihydroxyd eine Umhüllung des Theepulvers bewirkt wird, die der Erschöpfung hinderlich ist.

### Versuch 2.

5 gr Thee wurden dreimal in der vorn angegebenen Weise mit je 300 ccm Wasser ihres Coffeïngehaltes beraubt, die vereinigten Auszüge in einer flachen Schale bis auf den vierten Theil ihres Rauminhaltes eingeengt und alsdann heiss mit frisch gefälltem Bleihydroxyd und Sand unter Umrühren vermischt. Das Ganze bringt man auf dem Wasserbade zur Trockne und extrahirt den Rückstand nach längerem Trocknen im Wassertrockenschrank.

1. Mit Aether.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 5,0221 gr Theepulver |
| Erhalten rohes Coffeïn . . | 0,1065 gr = 2,12% |
| „ reines Coffeïn . . | 0,0919 gr = 1,83% |

2. Mit Chloroform.

| | |
|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 4,8560 gr Theepulver |
| Erhalten rohes Coffeïn . . | 0,0966 gr = 1,99% |
| „ reines Coffeïn . . | 0,0855 gr = 1,76% |

3. Mit Benzol.

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 5,2530 gr | Theepulver |
| Erhalten rohes Coffeïn . . | 0,1068 gr = | 2,17% |
| „ reines Coffeïn . . | 0,0876 gr = | 1,78% |

4. Mit Petroleumäther.

| | | |
|---|---|---|
| In Arbeit genommen . . . | 4,9235 gr | Theepulver |
| Erhalten rohes Coffeïn . . | 0,1176 gr = | 2,24% |
| „ reines Coffeïn . . | 0,0982 gr = | 1,87%. |

Das Coffeïn wurde aus den vier Lösungsmitteln, was Reinheit anbetrifft, wenig verschieden von einander erhalten. Ein geringer Vorzug in dieser Hinsicht ist dem aus Chloroform und Benzol einerseits vor dem aus Aether und Petroleumäther andererseits erzielten Producte zuzuerkennen. Eine Aufnahme der Rückstände in heissem Wasser führt in den vier Fällen einen verschieden grossen Gewichtsverlust herbei; am geringsten ist er beim Chloroform, am grössten beim Petroläther. Eine Behandlung der Rückstände mit Schwefelwasserstoff ergab die Abwesenheit von Blei, da keine Reaction erfolgte. Dieser Umstand, sowie die Reinheit der aus Wasser umkrystallisirten Extractionsrückstände und weiter die quantitativ trotz der Verschiedenheit der Lösungsmittel ziemlich übereinstimmenden Werthe derselben, beweisen, dass die Methode in dieser Vereinfachung nach jeder Richtung hin befriedigende Resultate liefert.

Der Zweck der

## V. Versuchsreihe

war, das so modificirte Verfahren an einer Reihe von Theesorten zu prüfen und zu befestigen.

Die zur Untersuchung gelangenden grünen Theeproben waren dem Herrn Professor Hilger von Herrn Professor Tamba aus Japan übermittelt und mir freundlichst überlassen.

Die Extraction wurde an jeder Theesorte mit Aether und mit Chloroform vorgenommen.

### Theesorte Jenteki-Jhn aus Yamassiro uri.

| | | |
|---|---|---|
| a) In Arbeit genommen . . . | 2,5102 gr | Substanz |
| Mit Aether extrahirt | | |
| An reinem Coffeïn gewonnen | 0,0688 gr = | 2,75% |

b) In Arbeit genommen . . . 4,9724 gr Substanz
Mit Chloroform extrahirt
An reinem Coffeïn gewonnen 0,1292 gr = 2,6 %.

**Theesorte Yaikun aus Yamariro Ungaja.**

a) In Arbeit genommen . . . 2,4859 gr Substanz
Mit Chloroform extrahirt
Reines Coffeïn erhalten . . 0,0629 gr = 2,5 %

b) In Arbeit genommen . . . 5,0836 gr Substanz
Mit Chloroform extrahirt
Reines Coffeïn erhalten . . 0,1179 gr = 2,34 %.

**Theesorte Jato-yen aus Jhunssiga Kawane.**

a) In Arbeit genommen . 4,9628 gr Substanz
Mit Aether extrahirt . 0,1156 gr = 2,35 % Coffeïn

b) In Arbeit genommen . 4,8578 gr Substanz
Mit Chloroform extrahirt 0,1075 gr = 2,2 % Coffeïn.

Da in diesen Bestimmungen 2,5 gr Substanz immer eine relativ grössere Coffeïnmenge ergaben als 5 gr Theematerial und weiter auch eine Erhöhung des Resultates bei Anwendung von Aether beobachtet wurde, so fand bei den folgenden Theesorten immer eine Abkochung von 5 gr Pulver statt und die spätere Extraction wurde — in Würdigung der in der vorigen Versuchsreihe wahrgenommenen Erscheinung, dass die Gewichtsdifferenz zwischen dem Aetherrückstande und seinem Krystallisationsproducte aus dem Wasser grösser ist, als die Differenz dieser Rückstände des Chloroformauszuges — mit letzterem Lösungsmittel bewerkstelligt.

Hier ist zu erwähnen, dass in Bezug auf die Extractionsdauer sich kein wesentlicher Unterschied zwischen Aether und Chloroform herausstellte. Gewöhnlich genügt ein dreistündiges Ausziehen im Soxhlet'schen Apparate, doch darf diese Operation in keinem Falle früher beendet werden, ehe ein aufgefangener Tropfen die Coffeïnreaction nicht mehr gibt.

Bei einer der vorliegenden grünen Theesorten wurde die Erschöpfung des Coffeïngehaltes aus den Blättern erst nach einer viermaligen Abkochung mit Wasser erreicht.

Vergleichsweise wurde das Coffeïn auch nach der Methode Schimoyama bestimmt.

**Theesorte Kekiriu aus Yamastero Momojama.**

a) In Arbeit genommen . . 5,0115 gr Substanz
Nach unserer Methode . . 0,1467 gr = 2,92% reines Coffeïn

b) In Arbeit genommen . . 4,9327 gr Substanz
Nach Methode Schimoyama 0,1395 gr = 2,83% Coffeïn.

**Theesorte Tadayen aus Yamassiro Jkenov.**

a) In Arbeit genommen . . 5,1234 gr Substanz
Nach unserer Methode . . 0,1320 gr = 2,58% Coffeïn

b) In Arbeit genommen . . 5,0785 gr Substanz
Nach Methode Schimoyama 0,1215 gr = 2,39% Coffeïn.

**Theesorte Leidaifuku aus Yamassiro Yngaja.**

a) In Arbeit genommen . . 5,2630 gr Substanz
Nach unserer Methode . . 0,1560 gr = 2,95% Coffeïn

b) In Arbeit genommen . . 5,2835 gr Substanz
Nach Methode Schimoyama 0,1467 gr = 2,76% Coffeïn.

**Theesorte Teiroku aus Yamassiro Uti.**

a) In Arbeit genommen . . 5,0460 gr Substanz
Nach unserer Methode . . 0,1428 gr = 2,83% Coffeïn

b) In Arbeit genommen . . 4,6280 gr Substanz
Nach Methode Schimoyama 0,1284 gr = 2,77% Coffeïn.

Diese vier Bestimmungen ergeben wieder eine Bestätigung der obigen Beobachtungen, dass nämlich auch die Methode Schimoyama in ihren Resultaten Zuverlässiges bietet. Nur ist eben die Extractionsarbeit eine langwierige; es gelang in keinem Falle, die Blätter nach einmaligem, drei Stunden währenden Auszuge — wie vorgeschrieben — zu erschöpfen; vielmehr waren stets Wiederholungen nöthig.

Angesichts der durch diese Versuchsreihen festgestellten Thatsache darf unbedingt ausgesprochen werden, dass die modificirte Methode Hilger für die Coffeïnbestimmung im Thee den grössten Werth besitzt.

Ihre Ausführung ist kurz zusammengefasst folgende:

„5 gr Theepulver (Haarsieb-Maschenweite 4 qmm) werden dreimal eine Stunde lang mit je 300 ccm Wasser extrahirt; die vereinigten — weder colirten noch filtrirten — Auszüge sind bis auf den vierten Raumtheil einzuengen und alsdann heiss mit frisch gefälltem Bleihydroxyd unter Zusatz von grobkörnigem, ausgewaschenen Sand zu vermischen. Diese Mischung bringt man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht nun innerhalb drei Stunden das Gemenge mit Chloroform in einem zweckmässig construirten Extractionsapparat (Soxhlet oder Flückiger) aus. Der nach dem Abdestilliren der Chloroformlösung bleibende Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, das Filtrat im gewogenen Krystallisationsschälchen oder Kölbchen auf dem Wasserbade verdunstet und der Verdampfungsrückstand bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (am besten im Wasserdampftrockenschrank) getrocknet und gewogen."

Das Extrahiren der Theeblätter mit Wasser geschieht zweckmässig im eiförmigen Theesiebe in der früher angegebenen Weise.